

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of :  
Satoshi MAEMORI et al. :  
Serial No. [NEW] : Attn: Application Branch  
Filed August 28, 2001 : Attorney Docket No. 2001-1191A  
METHOD FOR THE PREPARATION OF :  
A SEMICONDUCTOR DEVICE :

THE COMMISSIONER IS AUTHORIZED  
TO CHARGE ANY DEFICIENCY IN THE  
FEE FOR THIS PAPER TO DEPOSIT  
ACCOUNT NO. 23-0975.

1c057 U.S. PTO  
09/939842  
08/28/01

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Assistant Commissioner for Patents,  
Washington, DC 20231

Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2000-264528, filed August 31, 2000, and Japanese Patent Application No. 2000-357595, filed November 24, 2000, as acknowledged in the Declaration of this application.

Certified copies of said Japanese Patent Applications are submitted herewith.

Respectfully submitted,

Satoshi MAEMORI et al.

By Matthew Jacob  
Matthew Jacob  
Registration No. 25,154  
Attorney for Applicants

MJ/pjm  
Washington, D.C. 20006-1021  
Telephone (202) 721-8200  
Facsimile (202) 721-8250  
August 28, 2001

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2000年11月24日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2000-357595

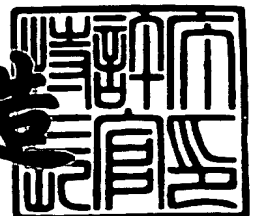
出 願 人  
Applicant(s): 東京応化工業株式会社



2001年 5月31日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3050495

【書類名】 特許願

【整理番号】 PTOK00-016

【提出日】 平成12年11月24日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造殿

【国際特許分類】 G03F 7/039

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 前盛 諭

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 佐藤 和史

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 新田 和行

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 大森 克実

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 谷 和夫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 木下 洋平

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業  
株式会社内

【氏名】 山田 知孝

【特許出願人】

【識別番号】 000220239

【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

【代表者】 横田 晃

【代理人】

【識別番号】 100071825

【弁理士】

【氏名又は名称】 阿形 明

【選任した代理人】

【識別番号】 100095153

【弁理士】

【氏名又は名称】 水口 崇敏

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-264528

【出願日】 平成12年 8月31日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033547

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体素子製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 放射線の照射により酸を発生する化合物及び (B) 酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂を含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物を用いてリソグラフィー法により半導体素子を製造するに当り、上記化学増幅型ポジ型レジスト組成物の露光前の 23℃におけるアルカリ溶解速度が 0.09～1.0nm/秒になるように調整し、ディフェクトを抑制することを特徴とする半導体素子製造方法。

【請求項 2】 (B) 成分として、(B-1) 水酸基の水素原子が酸解離性基で置換されたヒドロキシスチレン単位はヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン単位及びヒドロキシスチレン単位又はヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン単位を含む共重合体を用いる請求項 1 記載の半導体素子製造方法。

【請求項 3】 酸解離性基が、第三級アルキルオキシカルボニル基、第三級アルキルオキシカルボニルアルキル基、第三級アルキル基、環状エーテル基及びアルコキシアルキル基の中から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 2 記載の半導体素子製造方法。

【請求項 4】 酸解離性基が、tert-ブチルオキシカルボニル基、tert-ブチルオキシカルボニルメチル基、tert-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、1-エトキシエチル基及び1-メトキシプロピル基の中から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 3 記載の半導体素子製造方法。

【請求項 5】 共重合体が、水酸基の水素原子が酸解離性基で置換されたヒドロキシスチレン単位 10～60モル%を含む請求項 2 記載の半導体素子製造方法。

【請求項 6】 (B-1) 成分が (B<sub>1</sub>) 質量平均分子量 3000～30000、分散度 1.0～6.0 のポリヒドロキシスチレンで、その中に存在する水酸基の 10～50%の水素原子がtert-ブチルオキシカルボニル基又はテトラヒドロピラニル基で置換されたものと、(B<sub>2</sub>) 質量平均分子量 3000～3

0 0 0 0、分散度 1. 0 ~ 6. 0 のポリヒドロキシスチレンで、その中に存在する水酸基の 1 0 ~ 5 0 % の水素原子がアルコキシアルキル基で置換されたものの混合物である請求項 1 記載の半導体素子製造方法。

【請求項 7】 (B<sub>1</sub>) 成分と (B<sub>2</sub>) 成分との質量混合比が 1 0 : 9 0 ないし 9 0 : 1 0 の範囲にある請求項 6 記載の半導体素子製造方法。

【請求項 8】 (B) 成分として、(B-2) カルボキシル基の水素原子が酸解離性の第三級アルキル基で置換されたアクリル酸又はメタクリル酸単位及びヒドロキシスチレン又はヒドロキシ-α-メチルスチレン単位を含む共重合体を用いる請求項 1 記載の半導体素子製造方法。

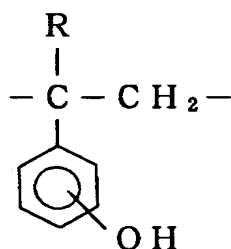
【請求項 9】 第三級アルキル基がアルキル置換単環状又は多環状炭化水素基である請求項 8 記載の半導体素子製造方法。

【請求項 1 0】 アルキル置換単環状又は多環状炭化水素基が 1 - アルキルシクロアルキル基又は 2 - アルキルアダマンチル基である請求項 9 記載の半導体素子製造方法。

【請求項 1 1】 (B-2) 成分として、さらにスチレン単位を含む共重合体を用いる請求項 8、9 又は 1 0 記載の半導体素子製造方法。

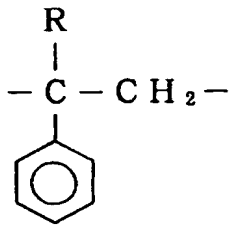
【請求項 1 2】 (B-2) 成分として、さらに各カルボキシル基の水素原子が酸解離性架橋基で置換された少なくとも 2 個のアクリル酸又はメタクリル酸から誘導された単位を含む共重合体を用いる請求項 8 ないし 1 1 のいずれかに記載の半導体素子製造方法。

【請求項 1 3】 (B-2) 成分として、(b<sub>1</sub>) 一般式  
【化 1】



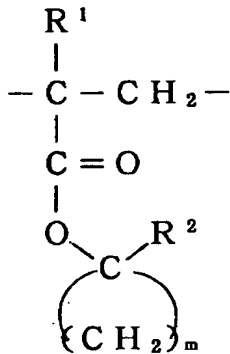
(式中の R は水素原子又はメチル基である)  
で表わされる構成単位、(b<sub>2</sub>) 一般式

【化 2】



(式中の R は前記と同じ意味をもつ)  
で表わされる構成単位、(b<sub>3</sub>) 一般式

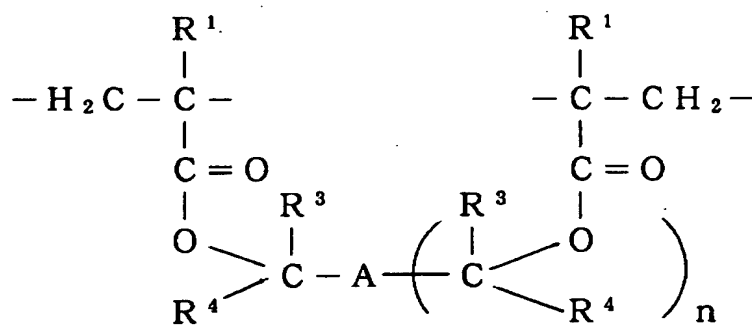
【化 3】



(式中の R<sup>1</sup> は水素原子又はメチル基、R<sup>2</sup> は低級アルキル基、m は 3 ~ 7 の整数である)

で表わされる構成単位及び (b<sub>4</sub>) 一般式

【化 4】



[式中の R<sup>1</sup> は前記と同じ意味をもち、R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup> は低級アルキル基、n は 1 ~ 3 の整数、A は単結合又は (n + 1) 価の有機基である]

で表わされる構成単位を含む共重合体を用いる請求項 12 記載の半導体素子製造

方法。

【請求項 1 4】 構成単位 ( $b_3$ ) 中の  $R^2$  がエチル基である請求項 1 3 記載の半導体素子製造方法。

【請求項 1 5】 構成単位 ( $b_4$ ) 中の  $n$  が 1 であり、 $A$  が炭素数 1 ~ 2 0 の直鎖状、若しくは枝分れ状アルキレン基又は部分的若しくは全体的に環化されたアルキレン基である請求項 1 3 又は 1 4 記載の半導体素子製造方法。

【請求項 1 6】 構成単位 ( $b_4$ ) 中の  $n$  が 1 であり、 $A$  が炭素数 2 ~ 1 0 の直鎖状アルキレン基、 $R^3$  及び  $R^4$  がメチル基である請求項 1 3 又は 1 4 記載の半導体素子製造方法。

【請求項 1 7】 ( $B-2$ ) 成分が、構成単位 ( $b_1$ ) 5 0 ~ 8 0 モル%、構成単位 ( $b_2$ ) 1 ~ 2 5 モル%、構成単位 ( $b_3$ ) 3 ~ 2 5 モル% 及び構成単位 ( $b_4$ ) 1 ~ 1 5 モル% からなる共重合体である請求項 1 3 ないし 1 6 のいずれかに記載の半導体素子製造方法。

【請求項 1 8】 ( $A$ ) 成分と ( $B$ ) 成分に加えて、( $C$ ) 脂肪族第三級アミン又は ( $D$ ) 有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体あるいは ( $C$ ) と ( $D$ ) との両方を、それぞれ ( $B$ ) 成分 1 0 0 質量部に対し、0. 0 1 ~ 1. 0 質量部の範囲で配合した化学増幅型ポジ型レジスト組成物を用いる請求項 1 ないし 1 7 のいずれかに記載の半導体素子製造方法。

【請求項 1 9】 ( $D$ ) 成分がサリチル酸又はフェニルホスホン酸である請求項 1 8 記載の半導体素子製造方法。

【請求項 2 0】 半導体素子がコンタクトホールを有する請求項 1 ないし 1 9 のいずれかに記載の半導体素子製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リソグラフィ法によりレジストパターンを形成させる際に、ディフェクト数を低減し、電気的信頼性の高い半導体素子を高歩留まりで製造する方法に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、半導体素子の集積度に対する要求はますます高まり、既にデザインルール 0. 2 0  $\mu$  m 付近の L S I の量産が開始され、デザインルール 0. 1 5  $\mu$  m 付近の L S I の量産化の計画が急ピッチで実現に近付いている。

これらのパターンの微細化に関連し、K r F エキシマ用レジストとして、0. 1 2 ~ 0. 1 8  $\mu$  m 程度のラインアンドスペースパターン、ホールパターン、孤立パターンなどに対応するものが要求されるようになってきた。

【0 0 0 3】

一方、このようなレジストパターンの微細化に伴ない、これまではあまり問題とされなかった現像後のディフェクトが大きな問題として採り上げられるようになり、このディフェクト数の低減なしに、電氣的信頼性の高い半導体素子を高歩留まりで得ることが困難になってきた。

【0 0 0 4】

このディフェクトは、例えば K L A テンコール社の表面欠陥観察装置（商品名「K L A」）により、現像後のレジストパターンを真上から観察した際に検知されるスカムやレジストパターン不良全般を意味する。

【0 0 0 5】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような事情のもとで、従来はあまり品質管理上問題とされなかったディフェクトの発生を抑制し、電氣的信頼性の高い半導体素子を高歩留まりで製造する方法を提供するものである。

【0 0 0 6】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、化学増幅型ポジ型レジストを用いて微細なパターンを形成させる際に発生するディフェクトを抑制する方法について種々検討を重ねた結果、化学増幅型ポジ型レジストの露光前の 2 3  $^{\circ}$  C におけるアルカリ溶解速度を、特定の範囲になるように調整することにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0 0 0 7】

すなわち、本発明は、（Ａ）放射線の照射により酸を発生する化合物及び（Ｂ）酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂を含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物を用いてリソグラフィ法により半導体素子を製造するに当り、上記化学増幅型ポジ型レジスト組成物の露光前の 23℃におけるアルカリ溶解速度が 0.09～1.0 nm/秒になるように調整し、ディフェクトを抑制することを特徴とする半導体素子製造方法を提供するものである。

## 【0008】

本発明方法においては、使用する化学増幅型ポジ型レジスト組成物の露光前の、23℃におけるアルカリに対する溶解速度が 0.09～1.0 nm/秒になるように（Ａ）成分と（Ｂ）成分又は必要に応じて配合される他の任意成分の組合せを調整することが必要であるが、このアルカリ溶解速度は、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する単位時間当りの膜減量を意味する。

## 【0009】

## 【発明の実施の形態】

本発明方法においては、（Ａ）放射線の照射により酸を発生する化合物と（Ｂ）酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂を含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物を用いることが必要である。

## 【0010】

前記の（Ａ）成分の放射線の照射により酸を発生する化合物としては、これまで化学増幅型ポジ型レジスト組成物において酸発生剤として用いられていた公知の化合物の中から任意に選ぶことができ、特に制限はない。このような酸発生剤としては、例えばジアゾメタン類、ニトロベンジル誘導体類、スルホン酸エステル類、オニウム塩類、ベンゾイントシレート類、ハロゲン含有トリアジン化合物類、シアノ基含有オキシムスルホネート化合物類などが挙げられるが、これらの中でジアゾメタン類及び炭素数 1～15 のハロゲノアルキルスルホン酸をアニオンとするオニウム塩類が好適である。

## 【0011】

このジアゾメタン類の例としては、ビス（p-トルエンスルホニル）ジアゾメ

タン、ビス（1，1 - ジメチルエチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（2，4 - ジメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタンなどがあり、炭素数 1 ～ 15 のハロゲノアルキルスルホン酸をアニオンとするオニウム塩類の例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（4 - メトキシフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（p - t e r t - ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、（4 - メトキシフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、（p - t e r t - ブチルフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート及びこれらのオニウム塩のトリフルオロメタンスルホネートをノナフルオロブタンスルホネートに置換したものなどがある。

## 【 0 0 1 2 】

本発明においては、この（A）成分の酸発生剤は単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせて用いてもよい。その配合量は、従来の（B）成分 1 0 0 質量部に対し、通常 1 ～ 2 0 質量部の範囲で選ばれる。この酸発生剤が 1 質量部未満では像形成ができにくいし、2 0 質量部を超えると均一な溶液とならず、保存安定性が低下する。

## 【 0 0 1 3 】

この（A）成分については、（B）成分として、後述する（B - 2）成分のような酸解離性基として解離しにくい性質のものをを用いた場合は、強い強度の酸を発生するオニウム塩、特にアニオンとしてフッ素化アルキルスルホン酸イオンをもつヨードニウム塩やスルホニウム塩を用いるのが好ましい。

他方、後述する（B - 1）成分における（B<sub>2</sub>）のような酸解離性基として解離しやすい性質のものをを用いた場合は、前記したジアゾメタン類を用いるのが好ましい。

## 【 0 0 1 4 】

次に、（B）成分の酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂としては、例えば（B - 1）水酸基の水素原子が酸解離性基で置換されたヒドロキシスチレン単位又はヒドロキシ -  $\alpha$  - メチルスチレン単位とヒドロキシスチレン

単位又はヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン単位を含む共重合体が用いられる。

上記の酸解離性溶解抑制基で水酸基の水素原子が置換されたヒドロキシスチレン単位又は同様に置換されたヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン単位は、露光部では放射線の照射により発生した酸の作用により溶解抑制基が脱離し、フェノール性水酸基に変化することから、露光前はアルカリ不溶性である樹脂を露光後はアルカリ可溶性に変化させる役割を果す。

【0015】

また、上記のヒドロキシスチレン又はヒドロキシ $\alpha$ -メチルスチレン単位におけるヒドロキシル基の位置は $o$ -位、 $m$ -位、 $p$ -位のいずれでもよいが、容易に入手可能で低価格であることから $p$ -位が最も好ましい。

この構成単位はアルカリ可溶性や基板に対する密着性を付与する役割を果すものである。

【0016】

次に、(B-1)成分中の酸解離性溶解抑制基としては、これまで化学増幅型のKrF用又はArF用レジスト中の酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する成分において、酸解離性溶解抑制基として提案されているものの中から任意に選ぶことができる。これらの中で第三級アルキルオキシカルボニル基、第三級アルキルオキシカルボニルアルキル基、第三級アルキル基、環状エーテル基及びアルコキシアルキル基から選択される少なくとも1つが好ましい。

【0017】

この第三級アルキルオキシカルボニル基の例としては、tert-ブチルオキシカルボニル基、tert-アミルオキシカルボニル基などを、第三級アルキルオキシカルボニルアルキル基の例としては、tert-ブチルオキシカルボニルメチル基、tert-ブチルオキシカルボニルエチル基、tert-アミルオキシカルボニルメチル基、tert-アミルオキシカルボニルエチル基などを、第三級アルキル基としては、tert-ブチル基、tert-アミル基などを、環状エーテル基の例としては、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基などを、アルコキシアルキル基の例としては、1-エトキシ-1-エチル基、1-メトキシ-1-プロピル基などをそれぞれ挙げるができる。

## 【0018】

特に、質量平均分子量3000～30000で分散度1.0～6.0の範囲のポリヒドロキシスチレンであって、その中に存在する水酸基の10～60%の水素原子がtert-ブチルオキシカルボニル基、tert-ブチルオキシカルボニルメチル基、tert-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、1-エトキシ-1-エチル基及び1-メトキシ-1-プロピル基の中から選ばれる酸解離性基で置換されたポリヒドロキシスチレンが好適である。

## 【0019】

また、この(B-1)成分としては、特に(B<sub>1</sub>)質量平均分子量3000～30000、分散度1.0～6.0のポリヒドロキシスチレンであって、その中に存在する水酸基の10～50%の水素原子がtert-ブチルオキシカルボニル基で置換された樹脂と、(B<sub>2</sub>)質量平均分子量3000～30000、分散度1.0～6.0のポリヒドロキシスチレンであって、その中に存在する水酸基の10～50%の水素原子が1-エトキシエチル基のようなアルコキシアルキル基で置換された樹脂との質量比10:90ないし90:10の範囲の混合物であって、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する単位時間当りの膜減量が0.10～1.0nm/秒のものをを用いると、ポジ型レジスト組成物のアルカリ溶解速度を0.09～1.0nm/秒の範囲内に調整しやすいので有利である。

## 【0020】

同様に、質量平均分子量3000～30000、分散度1.0～6.0のポリヒドロキシスチレンであって、その中に存在する水酸基の10～50%の水素原子がテトラヒドロピラニル基で置換された樹脂と、上記の(B<sub>2</sub>)の樹脂との質量比が10:90～90:10の範囲の混合物であり、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する単位時間当りの膜減量が0.10～1.0nm/秒であるものをを用いると、ポジ型レジスト組成物のアルカリ溶解速度を0.09～1.0nm/秒の範囲内に調整しやすいので有利である。

## 【0021】

なお、(B-1)成分としてはこのような(B<sub>1</sub>)及び(B<sub>2</sub>)単位以外に本発

明の効果を損なわない範囲において、これまで K r F 用や A r F 用の化学増幅型ポジ型レジストにおいて用いられている公知のヒドロキシスチレン誘導体や（メタ）アクリル酸誘導体として提案されているモノマーから誘導される構成単位を含む共重合体を用いることもできる。

【 0 0 2 2 】

また、そのほかの（B）成分の酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂としては、（B-2）カルボキシル基の水素原子が酸解離性の第三級アルキル基で置換されたアクリル酸又はメタクリル酸単位及びヒドロキシスチレン又はヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン単位あるいは場合によりさらにスチレン単位を含む共重合体を用いることもできる。

【 0 0 2 3 】

この（B-2）成分の共重合体における構成単位の1つは、酸解離性抑制基である第三級アルキル基によりカルボキシル基の水素原子が置換されたアクリル酸又はメタクリル酸単位である。この単位により、露光部では放射線の照射により発生した酸の作用により、第三級アルキル基が脱離し、エステル部がカルボキシル基に変化することから、露光前はアルカリ不溶性樹脂を露光後はアルカリ可溶性に変化させる。

【 0 0 2 4 】

この（B-2）成分の共重合体のもう1つの構成単位は、ヒドロキシスチレン又はヒドロキシ $\alpha$ -メチルスチレン単位であり、このヒドロキシル基の位置はo-位、m-位、p-位のいずれでもよいが、容易に入手可能で低価格であることからp-位が最も好ましい。

この構成単位は、アルカリ可溶性や基板に対する密着性又は耐ドライエッチング性を向上させる役割を果すものである。

【 0 0 2 5 】

この場合の第三級アルキル基としては、例えばtert-ブチル基、tert-アミル基などの第三級炭素原子に結合するアルキル基が全て鎖状の第三級アルキル基、あるいは1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-プロピルシクロヘキシル基、2-メチルアダマンチル基、2-エチルアダマ

ンチル基、2-プロピルアダマンチル基などの第三級炭素原子に結合するアルキル基の2つが環状構造を形成してなる、アルキル置換単環状又は多環状炭化水素基を挙げることができる。上記アルキル置換単環状又は多環状炭化水素基におけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基などの低級アルキル基が好ましい。

これらの第三級アルキル基の中で、耐ドライエッチング性及びコントラストに優れているという点で、アルキル置換単環状又はアルキル置換多環状炭化水素基、特に1-アルキルシクロアルキル基及び2-アルキルアダマンチル基が好ましい。

#### 【0026】

また、この(B-2)成分の共重合体には、スチレン、メチルスチレン、エチルスチレンなどのアルカリ不溶性を与える構成単位を導入することができる。このような構成単位の導入は、露光部と未露光部の微妙なアルカリ溶解性と不溶性をコントロールして、良好なレジストパターン形状とするために有利である。

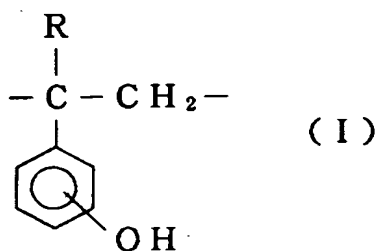
#### 【0027】

さらに、この(B-2)成分の共重合体には、各カルボキシル基の水素原子が酸解離性架橋基で置換された少なくとも2個のアクリル酸又はメタクリル酸から誘導された構成単位を導入することができる。このような架橋単位の導入は、架橋単位を有しない樹脂に比べて、今後レジストの薄膜化(500nm以下)が進められる上で、このような薄膜でも耐ドライエッチング性に優れ、また酸解離性の架橋基であることから、アクリル酸単位やメタクリル酸単位の酸解離性基に加えて露光部と未露光部のコントラストも格段に向上し、解像性がよくなるので好ましい。特にコンタクトホールのパターン形成には、他の孤立ラインパターンやラインアンドスペースパターン形成に比べ、優れた解像性と矩形性が要求されることから、このような架橋単位を含ませると有利である。

#### 【0028】

本発明で用いるポジ型レジスト組成物の(B-2)成分として、特に好ましいのは、(b<sub>1</sub>)一般式

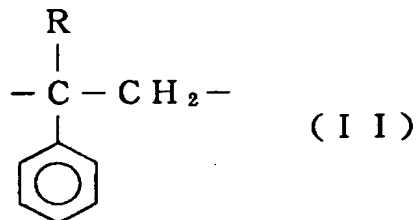
【化5】



(式中のRは水素原子又はメチル基である)

で表わされる構成単位、(b<sub>2</sub>)一般式

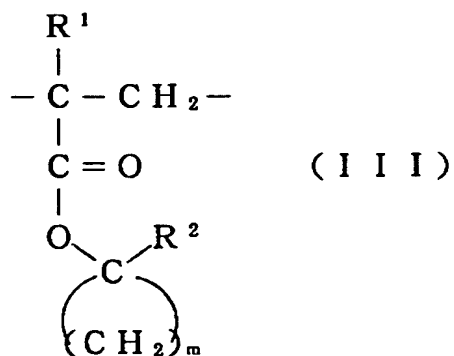
【化6】



(式中のRは前記と同じ意味をもつ)

で表わされる構成単位、(b<sub>3</sub>)一般式

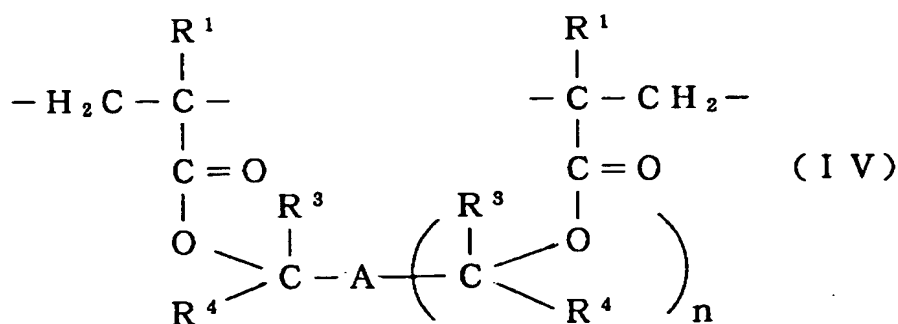
【化7】



(式中のR<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基、R<sup>2</sup>は低級アルキル基、mは3～7の整数である)

で表わされる構成単位及び(b<sub>4</sub>)一般式

【化 8】



〔式中の $\text{R}^1$ は前記と同じ意味をもち、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は低級アルキル基、 $n$ は1～3の整数、 $\text{A}$ は単結合又は $(n+1)$ 価の有機基である〕

で表わされる構成単位を含む共重合体である。この共重合体は、解像性がよく、耐エッチング性、レジストパターンの矩形性などが優れたパターンを与えることができる。

【0029】

この共重合体は、構成単位 $(b_1)$ によりアルカリ可溶性や基板に対する密着性又は耐エッチング性、構成単位 $(b_2)$ によりアルカリ不溶性及び耐エッチング性が付与されている。

また構成単位 $(b_3)$ は、酸解離性溶解抑制基を有する単位で、露光により発生する酸の作用で第三級アルキル基が脱離し、エステル部がカルボキシル基に変化する。したがって、露光前はアルカリ不溶性であるが、露光後はアルカリ可溶性に変化する。このものの未露光部は、該第三級アルキル基の2つのアルキル基が結合したモノシクロアルキル基、すなわち環状基のため、従来の鎖状第三級アルキル基、例えばtert-ブチル基よりも耐エッチング性に優れ、コントラストの差も大きい。このモノシクロアルキル基は、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基であるが、特に高解像性で焦点深度幅が優れている点でシクロペンチル基、シクロヘキシル基が好ましい。

上記構成単位 $(b_3)$ における $\text{R}^2$ で示される低級アルキル基としては、酸解離性に優れている点で、エチル基、プロピル基のような炭素数2以上のアルキル基

、特にエチル基が好ましい。

【0030】

次に、構成単位 ( $b_4$ ) は、少なくとも2個のアクリル酸又はメタクリル酸第三級アルキルエステルが、それぞれの第三級炭素原子に結合している1個のアルキル基において、有機基を介して連結した架橋型単位であって、露光により発生する酸の作用により、構成単位 ( $b_3$ ) の場合と同様、エステル基がカルボキシル基に変化し、露光部の共重合体をアルカリ可溶性に変える。一方、未露光部においては、架橋基のまま残るので、共重合体はアルカリ不溶性を維持する。このため、アルカリ現像液に形成されるレジストパターンはコントラストの差が大きく、耐エッチング性が優れたものとなる。

【0031】

この構成単位 ( $b_4$ ) における  $R^3$  及び  $R^4$  の低級アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基などを挙げることができる。

また、 $A$  は単結合又は  $(n+1)$  個の結合手を有する有機基、好ましくは炭素数1~20の炭化水素基である。 $n$  が1の場合の炭化水素基の例としては、直鎖状若しくは枝分れ状アルキレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基などがあり、 $n$  が2の場合の炭化水素基の例としては、上記のアルキレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基の中の水素原子の1個が脱離した三価の基を、また  $n$  が3の場合の炭化水素基の例としては、上記のアルキレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基の中の水素原子の2個が脱離した四価の基をそれぞれ挙げることができる。特に好ましい構成単位 ( $b_4$ ) は  $A$  が2~10の直鎖状アルキレン基で、 $R^3$  及び  $R^4$  がメチル基のものである。

【0032】

このような架橋型構成単位 ( $b_4$ ) は、例えばアクリル酸若しくはメタクリル酸又はそれらの反応性官能的誘導体、例えば酸ハライド2ないし4分子を各末端に水酸基を結合した第三級炭素原子をもつジオール類、トリオール類又はテトロール類のような水酸基2ないし4個をもつアルコール類1分子と結合させて得られる2ないし4個のエチレン性不飽和結合をもつジエステル、トリエステル又は

テトラエステルから誘導される。

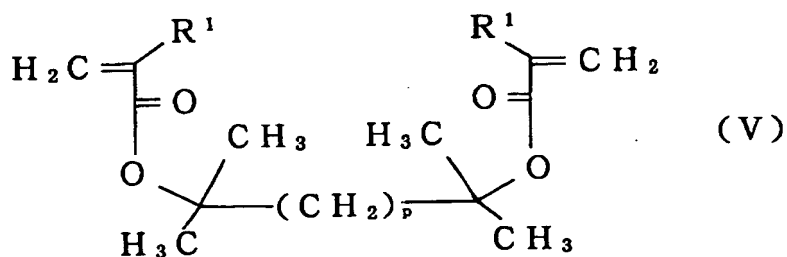
【 0 0 3 3 】

上記のジオール類としては、例えば、2, 3 - ジメチル - 2, 3 - ブタンジオール、2, 3 - ジエチル - 2, 3 - ブタンジオール、2, 3 - ジ - n - プロピル - 2, 3 - ブタンジオール、2, 4 - ジメチル - 2, 4 - ペンタンジオール、2, 4 - ジエチル - 2, 4 - ペンタンジオール、2, 4 - ジ - n - プロピル - 2, 4 - ペンタンジオール、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ヘキサジオール、2, 5 - ジエチル - 2, 5 - ヘキサジオール、2, 5 - ジ - n - プロピル - 2, 5 - ヘキサジオール、2, 6 - ジメチル - 2, 6 - ヘプタンジオール、2, 6 - ジエチル - 2, 6 - ヘプタンジオール、2, 6 - ジ - n - プロピル - 2, 6 - ヘプタンジオールのようなグリコール類を、トリオール類としては、例えば2, 4 - ジメチル - 2, 4 - ジヒドロキシ - 3 - (2 - ヒドロキシプロピル) ペンタン、2, 4 - ジエチル - 2, 4 - ジヒドロキシ - 3 - (2 - ヒドロキシプロピル) ペンタン、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジヒドロキシ - 3 - (2 - ヒドロキシプロピル) ヘキサン、2, 5 - ジエチル - 2, 5 - ジヒドロキシ - 3 - (2 - ヒドロキシプロピル) ヘキサンのようなトリオール類、テトロール類としては、エリトリット、ペンタエリトリット、2, 3, 4, 5 - ヘキサンテトロールのようなテトロール類をそれぞれ挙げる事ができる。

【 0 0 3 4 】

これらのジエステル又はトリエステルの中で特に好ましいのは、一般式

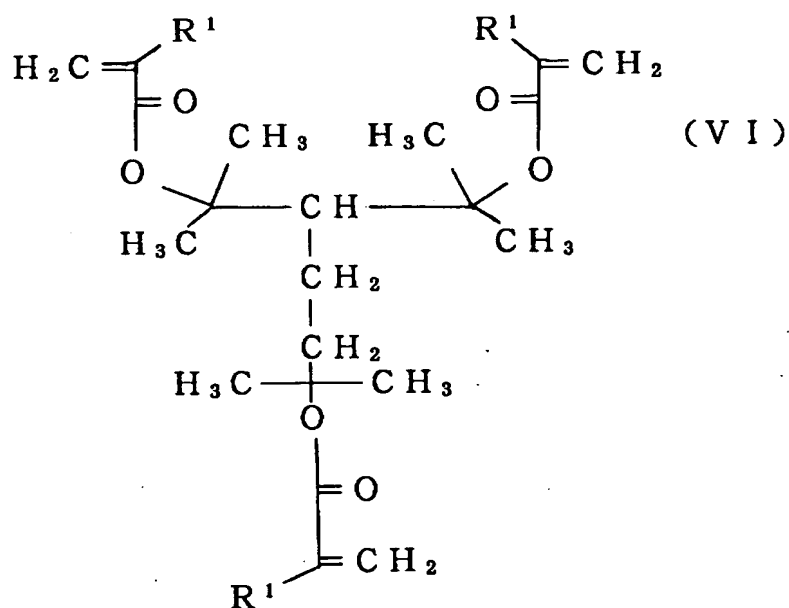
【化9】



(式中の  $R^1$  は前記と同じ意味をもち、  $p$  は 0、1 又は 2 である)

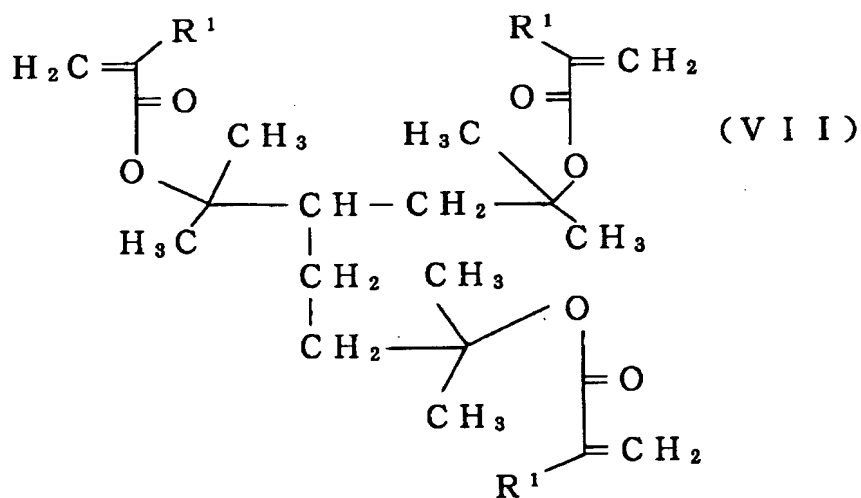
で表わされるジエステル及び一般式

【化 10】



又は一般式

【化 11】



(式中の R<sup>1</sup> は前記と同じ意味をもつ)

で表わされるトリエステルである。

【0035】

この各構成単位の含有割合については、特に制限はないが、構成単位 (b<sub>1</sub>)

が 5 0 ~ 8 0 モル %、好ましくは 6 5 ~ 8 0 モル %、構成単位 ( $b_2$ ) が 1 ~ 2 5 モル %、好ましくは 5 ~ 2 0 モル %、構成単位 ( $b_3$ ) が 3 ~ 2 5 モル %、好ましくは 5 ~ 2 0 モル %、及び構成単位 ( $b_4$ ) が 1 ~ 1 5 モル %、好ましくは 3 ~ 1 0 モル % の範囲で選ばれる。

なお、構成単位 ( $b_1$ ) ないし ( $b_4$ ) 以外にも、所望に応じ本発明の効果をそこなわない範囲において、これまで K r F 用や A r F 用のポジ型レジストのアクリル酸誘導体又はメタクリル酸誘導体単位として提案されている種々の構成単位を含ませることができる。

#### 【 0 0 3 6 】

この共重合体としては、質量平均分子量が 1 0 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0 の範囲にあるものが好ましい。

本発明で用いるポジ型レジスト組成物においては、露光前の 2 3 °C におけるアルカリ溶解速度を 0 . 0 9 ~ 1 . 0 n m / 秒 の範囲に調整することによりディフェクトの低減を行うことができる。これが 0 . 0 9 n m / 秒 より小さいとディフェクト数が多くなるし、また 1 . 0 n m / 秒 よりも大きいとディフェクトが徐々に増加し、未露光部の膜減りも多くなり、良好なレジストパターンが形成されない。ディフェクト抑制効果が高く、レジストパターンの解像性及び断面形状がよいという点から、好ましいアルカリ溶解速度の範囲は 0 . 0 9 ~ 0 . 7 n m / 秒 である。

特に (B - 1) 成分を用いたポジ型レジスト組成物においては、0 . 0 1 ~ 0 . 5 n m / 秒、好ましくは 0 . 1 5 ~ 0 . 2 0 n m / 秒 の範囲内で選ぶのがよいし、また (B - 2) 成分を用いたポジ型レジスト組成物においては、0 . 0 9 ~ 0 . 3 5 n m / 秒 の範囲内で選ぶのがよい。

#### 【 0 0 3 7 】

本発明で用いる前記ポジ型レジスト組成物においては、所望に応じ (C) 脂肪族第三級アミン又は (D) 有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体あるいは (C) と (D) との両方を含有させることができる。この第三級有機アミンは、引き置き経時安定性を向上させたり、酸の過度拡散を防止する作用を有するものであり、また有機カルボン酸又はリンのオキソ酸やその誘導体は感度

の向上や基板依存性の低減をもたらす役割を果す。

【0038】

(C) 成分の脂肪族第三級アミンとしては、例えばトリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-*n*-ペンチルアミン、トリエタノールアミン、トリブタノールアミンなどが用いられる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上組み合わせて用いてもよい。この(C)成分は、前記(B)成分の酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂100質量部当り、通常0.01~1.0質量部の範囲で加えられる。

【0039】

(D) 成分のうちの有機カルボン酸としては、飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸、脂環式カルボン酸、オキシカルボン酸、アルコキシカルボン酸、ケトカルボン酸、芳香族カルボン酸など、具体的には酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、コハク酸、マレイン酸、マロン酸、ドデカン酸、1,1-シクロヘキサンジカルボン酸、安息香酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸、*o*-ヒドロキシ安息香酸(サリチル酸)、2,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸、3,4-ジヒドロキシ安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、2-ビニル安息香酸、4-ビニル安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸などが挙げられる。

【0040】

また、(D)成分のうちのリンのオキソ酸若しくはその誘導体の例としては、リン酸、リン酸ジ-*n*-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸、あるいはそれらのエステルのような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸ジ-*n*-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステルなどのホスホン酸及びそれらのエステルのような誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸及びそれらのエステルのような誘導体が挙げられる。

【0041】

この (D) 成分としては、特にサリチル酸及びフェニルホスホン酸が好ましく、また該 (D) 成分の配合量は、前記 (B) 成分 1 0 0 質量部当り、0. 0 1 ~ 1. 0 質量部の範囲である。この量が 0. 0 1 質量部未満では、裾引きやテーパ形状を防止する効果が十分に発揮されないし、1. 0 質量部を超えるとレジストパターンの膜減りを生じる。裾引き、テーパ形状及びレジストパターンの膜減りなどを効果的に防止する点から、この (D) 成分の好ましい配合量は 0. 1 ~ 0. 5 質量部の範囲である。

## 【0 0 4 2】

本発明方法で用いる化学増幅型ポジ型レジスト組成物には、前記した (A) ないし (D) 成分のほかに、さらにハレーション防止剤、ストリエーション防止のための界面活性剤、そのほかこれまで化学増幅型ポジ型レジストの添加剤として慣用されている公知の添加剤などを所望に応じて含有させることができる。

## 【0 0 4 3】

本発明方法においては、使用する化学増幅型ポジ型レジスト組成物について、その露光前のアルカリ溶解速度が 0. 0 9 ~ 1. 0 n m / 秒になるようにその組成、すなわち各成分の組み合わせ及び含有割合が調整されていることが必要である。

ここでいうアルカリ溶解速度とは、2 3 ℃ に保ったテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの 2. 3 8 質量 % 水溶液に対する単位時間当りの膜減量を意味する。

## 【0 0 4 4】

このようなアルカリ溶解速度は、主として (A) 成分として用いる放射線の照射により酸を発生する化合物の種類及び含有量や (B) 成分として用いる酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂の組成や、あるいはそれらの組み合わせを適宜選択することによって調整することができる。特に、このようなアルカリ溶解速度に影響を及ぼすのは (B) 成分であることから、(B) 成分のアルカリ溶解速度をほぼ 0. 0 9 ~ 1. 0 n m / 秒とすることが重要である。

## 【0 0 4 5】

本発明で用いる化学増幅型ポジ型レジスト組成物は、前記各成分を溶剤に溶解

した溶液の形で用いるのが好ましい。この際用いる溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンなどの環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

## 【0046】

このようにして、アルカリ溶解速度が0.09～1.0nm/秒に調整された化学増幅型ポジ型レジスト組成物を用い、一般に行われているリソグラフィ法に従ってレジストパターンを形成させると、いわゆるディフェクトを減少することができ、電氣的信頼性の高い半導体素子を高歩留まりで製造することができる。本発明方法におけるレジスト膜形成、選択的像形成露光処理、露光後加熱処理及び現像処理は、従来の化学増幅型ポジ型レジスト組成物を用いて通常行ってきたリソグラフィ法の場合と全く同様にして行うことができる。

## 【0047】

なお、ポジ型レジスト組成物において、(B)成分の樹脂として(B-1)成分を用いる場合は、レジストパターン形成において、90～110℃程度の温度でプレバーク処理や露光後加熱処理を行うのが好ましい。これに対し(B-2)成分を用いている場合には、レジストパターン形成において、120～150℃程度、好ましくは130～140℃程度の温度でプレバーク処理や露光後加熱処理を行うのが好ましい。

本発明の半導体素子製造方法は、特にコンタクトホールを有する半導体素子の製造に好適に用いられる。

【 0 0 4 8 】

【実施例】

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、各例におけるポジ型レジスト組成物の物性は以下のようにして求めたものである。

【 0 0 4 9 】

(1) 感度：

試料をスピナーを用いてシリコンウエーハ上に塗布し、これをホットプレート上で90℃、90秒間乾燥して膜厚0.7 $\mu$ mのレジスト膜を得た。この膜に縮小投影露光装置NSR-2005EX8A（ニコン社製）を用いて、1mJ/cm<sup>2</sup>ずつドーズ量を加え選択的に露光したのち、110℃、90秒間のPEB（POST EXPOSURE BAKE）を行い、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃にて60秒間現像し、30秒間水洗して乾燥したとき、現像後の露光部の膜厚が0となる最小露光時間を感度としてmJ/cm<sup>2</sup>（エネルギー量）単位で測定した。

【 0 0 5 0 】

(2) レジストパターン形状：

上記（1）と同様の操作により得られたラインアンドスペース0.2 $\mu$ mレジストパターンをSEM（走査型電子顕微鏡）写真により、その形状を評価した。矩形状のものをA、テーパー形状をB、トップが丸みを帯び裾引きの形状をCとして評価した。

【 0 0 5 1 】

(3) 解像度：

上記（1）と同様の操作により得られたラインアンドスペースパターンの限界解像度を調べた。

【 0 0 5 2 】

(4) ディフェクトの有無：

上記（1）と同様の操作を施した基板をKLA社の表面欠陥観察装置（商品名「KLA」）により観察し、ディフェクトの有無を調べた。

【 0 0 5 3 】

## 実施例 1

その中に存在する水酸基の 35% の水素原子が *tert*-ブトキシカルボニル基で置換された質量平均分子量 8000、分散度 1.3 のポリヒドロキシスチレン (2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解速度 0.33 nm/秒) 30 質量部と、その中に存在する水酸基の 35% の水素原子が 1-エトキシエチル基で置換された質量平均分子量 8000、分散度 1.3 のポリヒドロキシスチレン (2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解速度 0.35 nm/秒) 70 質量部との混合物を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 500 質量部に溶解し、これにビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン 7 質量部、トリエチルアミン 0.1 質量部及びサリチル酸 0.5 質量部をさらに加えて溶解したのち、得られた溶液を孔径 0.2  $\mu$ m のメンブランフィルターを用いてろ過し、ポジ型レジスト組成物を調製した。

この組成物をシリコンウエーハ上に膜厚 0.7  $\mu$ m になるように塗布し、乾燥させて塗膜を形成した。次いでこの塗膜を 2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で溶解し、単位時間当りの膜減量を求めたところ 0.15 nm/秒であった。

このレジスト組成物について、諸物性を求めた結果を表 1 に示す。

【0054】

## 実施例 2

その中に存在する水酸基の 35% の水素原子がテトラヒドロピラニル基で置換された質量平均分子量 8000、分散度 1.3 のポリヒドロキシスチレン (2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解速度 0.33 nm/秒) 30 質量部と、その中に存在する水酸基の 35% の水素原子が 1-エトキシエチル基で置換された質量平均分子量 8000、分散度 1.3 のポリヒドロキシスチレン (2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解速度 0.35 nm/秒) 70 質量部との混合物を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 500 質量部に溶解し、これにビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン 7 質量部、トリエチルアミン 0.1 質

量部及びサリチル酸 0.5 質量部をさらに加えて溶解したのち、得られた溶液を孔径 0.2  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルターを用いてろ過し、ポジ型レジスト組成物を調製した。

この組成物をシリコンウエーハ上に膜厚 0.7  $\mu\text{m}$  になるように塗布し、乾燥させて塗膜を形成した。次いでこの塗膜を 2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で溶解し、単位時間当りの膜減量を求めたところ 0.20 nm/秒であった。

このレジスト組成物の諸特性を実施例 1 と同様にして求めた。その結果を表 1 に示す。

【0055】

#### 比較例 1

その中に存在する水酸基の 45% の水素原子が *tert*-ブトキシカルボニル基で置換された質量平均分子量 8000、分散度 1.3 のポリヒドロキシスチレン (2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解速度 0.03 nm/秒) 30 質量部と、その中に存在する水酸基の 45% の水素原子が 1-エトキシエチル基で置換された質量平均分子量 8000、分散度 1.3 のポリヒドロキシスチレン (2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解速度 0.03 nm/秒) 70 質量部との混合物を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 500 質量部に溶解し、これにビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン 7 質量部、トリエチルアミン 0.1 質量部及びサリチル酸 0.5 質量部をさらに加えて溶解したのち、得られた溶液を孔径 0.2  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルターを用いてろ過し、ポジ型レジスト組成物を調製した。

この組成物をシリコンウエーハ上に膜厚 0.7  $\mu\text{m}$  になるように塗布し、乾燥させて塗膜を形成した。次いでこの塗膜を 2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で溶解し、単位時間当りの膜減量を求めたところ 0.07 nm/秒であった。

このレジスト組成物の諸特性を実施例 1 と同様にして求めた。その結果を表 1 に示す。

## 【0056】

## 比較例 2

その中に存在する水酸基の45%の水素原子がテトラヒドロピラニル基で置換された質量平均分子量8000、分散度1.3のポリヒドロキシスチレン(2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解速度0.03nm/秒)30質量部と、その中に存在する水酸基の45%の水素原子が1-エトキシエチル基で置換された質量平均分子量8000、分散度1.3のポリヒドロキシスチレン(2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解速度0.03nm/秒)70質量部との混合物を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート500質量部に溶解し、これにビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン7質量部、トリエチルアミン0.1質量部及びサリチル酸0.5質量部をさらに加えて溶解したのち、得られた溶液を孔径0.2 $\mu$ mのメンブランフィルターを用いてろ過し、ポジ型レジスト組成物を調製した。

この組成物をシリコンウエーハ上に膜厚0.7 $\mu$ mになるように塗布し、乾燥させて塗膜を形成した。次いでこの塗膜を2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で溶解し、単位時間当りの膜減量を求めたところ0.03nm/秒であった。

このレジスト組成物の諸特性を実施例1と同様にして求めた。その結果を表1に示す。

## 【0057】

【表1】

例	感 度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	レジストパターン 形状	解 像 度 ( $\mu$ m)	ディフェクトの数 (個)
実施例 1	30	A	0.18	5
実施例 2	32	A	0.18	5
比較例 1	30	A	0.17	1200
比較例 2	34	A	0.17	1000

## 【0058】

## 実施例 3

(a) p - ヒドロキシスチレン単位 73.0 モル%、(b) スチレン単位 9.0 モル%、(c) 1 - エチルシクロヘキシルアクリレート単位 14.0 モル% 及び (d) 2, 5 - ジメチルヘキサンジオールジアクリレート単位 4.0 モル% からなる質量平均分子量 25000 の共重合体 100 質量部、ビス (4 - t e r t - ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート 3.0 質量部、トリエタノールアミン 0.150 質量部、フェニルホスホン酸 0.158 質量部 及び フッ素・シリコーン系界面活性剤 [大日本インキ化学工業社製, 商品名「メガファック R-08」] 0.1 質量部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 600 質量部に溶解したのち、得られた溶液を孔径 0.2  $\mu$ m のメンブランフィルターを用いてろ過し、ポジ型レジスト組成物を調製した。

この組成物をシリコンウエーハ上に膜厚 0.7  $\mu$ m になるように塗布し、乾燥させて塗膜を形成した。次いで該塗膜を 2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 23℃ にて溶解し、単位時間当りの膜減量を求めたところ、0.10 nm/秒であった。

次いで、該レジスト組成物をスピナーを用いてシリコンウエーハ上に塗布し、これをホットプレート上で 140℃、90 秒間乾燥して膜厚 0.7  $\mu$ m のレジスト膜を得た。この膜に縮小投影露光装置 NSR-2005EX8A (ニコン社製) を用いて、1 mJ/cm<sup>2</sup> ずつドーズ量を加え露光したのち、140℃、90 秒間の PEB (POST EXPOSURE BAKE) を行い、2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 23℃ にて 60 秒間現像し、次いで 30 秒間水洗し、レジストパターンを形成した。

このようにして口径 250 nm のホール状レジストパターンが形成され、その形状は垂直で良好であった。また、その際の最小露光時間 (感度) は 23 mJ/cm<sup>2</sup> (エネルギー量) 単位であった。

また、KLA 社の表面欠陥観察装置 (商品名「KLA」) により観察し、ディフェクトの有無を調べたところ、15 個であった。

また、耐エッチング性としてエッチングガスに CF<sub>4</sub> と CHF<sub>3</sub> とヘリウムの混合ガスを用い、エッチングした際の単位時間当りの膜減量を調べたところ、9.

6 nm/秒であった。

【0059】

#### 実施例 4

実施例 3 における共重合体の代りに、(a) 単位 75.0 モル%、(b) 単位 7.0 モル%、(c) 単位 14.0 モル%、(d) 単位 4.0 モル%からなる質量平均分子量 25000 の共重合体を用いた以外は、実施例 3 と同様にして、ポジ型レジスト組成物を調製した。

この組成物をシリコンウエーハ上に膜厚 0.7  $\mu$ m になるように塗布し、乾燥させて塗膜を形成した。

次いで該塗膜を 2.38 質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 23℃にて溶解し、単位時間当りの膜減量を求めたところ、0.25 nm/秒であった。

次いで、レジストパターンを形成した結果、口径 250 nm のホール状レジストパターンが形成され、その形状は垂直で良好であった。また、その際の最小露光時間 (感度) は 23.0 mJ/cm<sup>2</sup> (エネルギー量) 単位であった。

また、KLA 社の表面欠陥観察装置 (商品名「KLA」) により観察し、ディフェクトの有無を調べたところ、0 個であった。

また、耐エッチング性としてエッチングガスに CF<sub>4</sub> と CHF<sub>3</sub> とヘリウムの混合ガスを用い、エッチングした際の単位時間当りの膜減量を調べたところ、9.6 nm/秒であった。

【0060】

#### 実施例 5

実施例 3 における共重合体の代りに、(a) 単位 77.0 モル%、(b) 単位 5.0 モル%、(c) 単位 14.0 モル%、(d) 単位 4.0 モル%からなる質量平均分子量 25000 の共重合体を用いた以外は、実施例 3 と同様にして、ポジ型レジスト組成物を調製した。

この組成物をシリコンウエーハ上に膜厚 0.7  $\mu$ m になるように塗布し、乾燥させて塗膜を形成した。

次いで該塗膜を 2.38 質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液

で 2 3℃にて溶解し、単位時間当りの膜減量を求めたところ、0. 4 2 n m / 秒であった。

次いで、レジストパターンを形成した結果、口径 2 5 0 n m のホール状レジストパターンが形成され、その形状はテーパ形状であった。また、その際の最小露光時間（感度）は 2 3. 0 m J / c m<sup>2</sup>（エネルギー量）単位であった。

また、K L A 社の表面欠陥観察装置（商品名「K L A」）により観察し、ディフェクトの有無を調べたところ、5 個であった。

また、耐エッチング性としてエッチングガスに C F<sub>4</sub> と C H F<sub>3</sub> とヘリウムの混合ガスを用い、エッチングした際の単位時間当りの膜減量を調べたところ、9. 6 n m / 秒であった。

【0 0 6 1】

#### 実施例 6

実施例 3 における共重合体の代りに、（a）単位 7 2. 0 モル%、（b）単位 3. 0 モル%、（c）単位 2 5. 0 モル% からなる質量平均分子量 1 5 0 0 0 の共重合体を用いた以外は、実施例 3 と同様にして、ポジ型レジスト組成物を調製した。

この組成物をシリコンウエーハ上に膜厚 0. 7 μ m になるように塗布し、乾燥させて塗膜を形成した。次いで該塗膜を 2. 3 8 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 2 3℃にて溶解し、単位時間当りの膜減量を求めたところ、0. 1 0 n m / 秒であった。

次いで、レジストパターンを形成した結果、口径 2 5 0 n m のホール状レジストパターンが形成され、その形状は垂直で良好であった。また、その際の最小露光時間（感度）は 2 5. 0 m J / c m<sup>2</sup>（エネルギー量）単位であった。

また、K L A 社の表面欠陥観察装置（商品名「K L A」）により観察し、ディフェクトの有無を調べたところ、1 5 個であった。

また、耐エッチング性としてエッチングガスに C F<sub>4</sub> と C H F<sub>3</sub> とヘリウムの混合ガスを用い、エッチングした際の単位時間当りの膜減量を調べたところ、1 0. 0 n m / 秒であった。

【0 0 6 2】

## 実施例 7

実施例 3 における共重合体の代りに、(a) 単位 75.0 モル%、(c) 単位 25.0 モル% からなる質量平均分子量 15000 の共重合体を用いた以外は、実施例 3 と同様にして、ポジ型レジスト組成物を調製した。

この組成物をシリコンウエーハ上に膜厚 0.7  $\mu\text{m}$  になるように塗布し、乾燥させて塗膜を形成した。次いで該塗膜を 2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 23℃ にて溶解し、単位時間当りの膜減量を求めたところ、0.15 nm/秒であった。

次いで、レジストパターンを形成した結果、口径 250 nm のホール状レジストパターンが形成され、その形状はテーパ形状であった。また、その際の最小露光時間 (感度) は 25.0 mJ/cm<sup>2</sup> (エネルギー量) 単位であった。

また、KLA 社の表面欠陥観察装置 (商品名「KLA」) により観察し、ディフェクトの有無を調べたところ、20 個であった。

また、耐エッチング性としてエッチングガスに CF<sub>4</sub> と CHF<sub>3</sub> とヘリウムの混合ガスを用い、エッチングした際の単位時間当りの膜減量を調べたところ、10.0 nm/秒であった。

【0063】

## 比較例 3

実施例 3 における共重合体の代りに、(a) 単位 71.0 モル%、(b) 単位 11.0 モル%、(c) 単位 14.0 モル%、(d) 単位 4.0 モル% からなる質量平均分子量 25000 の共重合体を用いた以外は、実施例 3 と同様にして、ポジ型レジスト組成物を調製した。

この組成物をシリコンウエーハ上に膜厚 0.7  $\mu\text{m}$  になるように塗布し、乾燥させて塗膜を形成した。

次いで該塗膜を 2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 23℃ にて溶解し、単位時間当りの膜減量を求めたところ、0.05 nm/秒であった。

次いで、レジストパターンを形成した結果、口径 250 nm のホール状レジストパターンが形成され、その形状は良好であった。また、その際の最小露光時間

(感度)は $23.0 \text{ mJ/cm}^2$  (エネルギー量) 単位であった。

また、K L A社の表面欠陥観察装置 (商品名「K L A」) により観察し、ディフェクトの有無を調べたところ、500個であった。

また、耐エッチング性としてエッチングガスに $\text{CF}_4$ と $\text{CHF}_3$ とヘリウムの混合ガスを用い、エッチングした際の単位時間当りの膜減量を調べたところ、 $9.6 \text{ nm/秒}$ であった。

【0064】

#### 比較例4

実施例3における共重合体の代りに、(a) 単位66.0モル%、(b) 単位9.0モル%、(c) 単位25.0モル%からなる質量平均分子量15000の共重合体を用いた以外は、実施例3と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製した。

この組成物をシリコンウエーハ上に膜厚 $0.7 \mu\text{m}$ になるように塗布し、乾燥させて塗膜を形成した。次いで該塗膜を2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で $23^\circ\text{C}$ にて溶解し、単位時間当りの膜減量を求めたところ、 $0.02 \text{ nm/秒}$ であった。

次いで、レジストパターンを形成した結果、口径 $250 \text{ nm}$ のホール状レジストパターンが形成され、その形状は良好であった。また、その際の最小露光時間(感度)は $25.0 \text{ mJ/cm}^2$  (エネルギー量) 単位であった。

また、K L A社の表面欠陥観察装置 (商品名「K L A」) により観察し、ディフェクトの有無を調べたところ、7000個であった。

また、耐エッチング性としてエッチングガスに $\text{CF}_4$ と $\text{CHF}_3$ とヘリウムの混合ガスを用い、エッチングした際の単位時間当りの膜減量を調べたところ、 $10.0 \text{ nm/秒}$ であった。

【0065】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、レジストパターンの形成に際して発生するディフェクトの数を著しく減少することができるので、電気的信頼性の高い半導体素子を高歩留まりで製造することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来はあまり品質管理上問題とされなかったディフェクトの発生を抑制し、電氣的信頼性の高い半導体素子を高歩留まりで製造する方法を提供する。

【解決手段】 (A) 放射線の照射により酸を発生する化合物及び (B) 酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂を含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物を用いてリソグラフィー法により半導体素子を製造するに当り、上記化学増幅型ポジ型レジスト組成物の露光前の 23℃におけるアルカリ溶解速度が 0.09～1.0nm/秒になるように調整し、ディフェクトを抑制する。

【選択図】 なし

【書類名】 手続補正書  
【提出日】 平成13年 1月24日  
【あて先】 特許庁長官 及川 耕造殿  
【事件の表示】  
【出願番号】 特願2000-357595  
【補正をする者】  
【識別番号】 000220239  
【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100071825  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 阿形 明  
【発送番号】 004176  
【手続補正 1】  
【補正対象書類名】 特許願  
【補正対象項目名】 提出物件の目録  
【補正方法】 追加  
【補正の内容】  
【提出物件の目録】  
【包括委任状番号】 9104550  
【ブルーフの要否】 要

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000220239]

1. 変更年月日 1990年 8月30日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地  
氏 名 東京応化工業株式会社